Die Kondensation

von

Benzilsäure mit zweiwertigen Phenolen und Derivaten derselben.

Von

Dr. Stanisław Tarczyński.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0050

Die Kondensation

von

Benzilsäure mit zweiwertigen Phenolen und Derivaten derselben.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

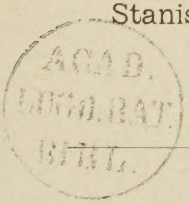
zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Stanisław Tarczyński

aus Warschau.



Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1904

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki in der Zeit vom November 1902 bis zum März 1904 im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und Interesse meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Wenn auch die Alkohole nicht in dem Maße, wie etwa die Aldehyde zu kernsynthetischen Kondensationen benutzt worden sind, so haben sie doch schon zu einer Reihe wichtiger Reaktionen dieser Art Verwendung gefunden.

Der Austritt eines Alkoholhydroxyls mit einem Wasserstoffatom eines Kohlenwasserstoffs, also eine extramolekulare Wasserabspaltung aus einem Alkohol, wurde zuerst im Jahre 1873 von V. Meyer und Wurster [1] festgestellt, welche Benzylalkohol mit Benzol vermittelst konzentrierter Schwefelsäure, die mit Eisessig verdünnt war, kondensierten:

$$C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + H_2O \quad .$$

Ganz ähnlich ist die bald darauf (1874) durch Hemilian [2] ausgeführte Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol:

$$(C_6H_5)_2CH.OH + C_6H_5 = (C_6H_5)_2CH.C_6H_5 + H_2O \quad .$$

Im Jahre 1881 wurden die ersten Beobachtungen über Kondensationsvorgänge zwischen Alkoholen

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **6**, 963 (1873).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1204 (1874).

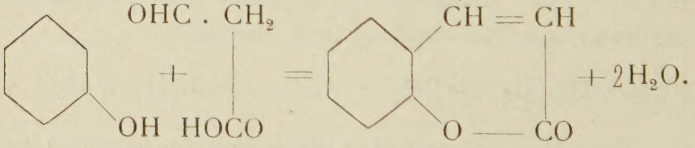
und Phenolen von Liebmann [1] gemacht. Derselbe zeigte, daß z. B. Isobutylalkohol mit Phenol bei Gegenwart von entwässertem Zinkchlorid unter Bildung von p-Isobutylphenol reagiert, ein Vorgang, den folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_4H_9OH + C_6H_5.OH = C_4H_9.C_6H_4.OH + H_2O \quad .$$

Dabei findet übrigens, wie Senkowski [2] später nachwies, eine Umlagerung der Isobutylgruppe in das Tertiärbutylradikal statt.

Im Jahre 1884 stellte H. v. Pechmann [3] die ersten Versuche an, aliphatische *Alkoholsäuren* mit Phenolen zu kondensieren, indem er Äpfelsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorzink auf Phenole einwirken ließ. Die Äpfelsäure reagierte hierbei aber nicht als solche, sondern ging zunächst allem Anscheine nach durch Abspaltung von Ameisensäure in Formylessigsäure über, welche dann, als *Aldehyd*säure auf das Phenol (unter Cumarinbildung) einwirkte:

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOH} \\ | \\ \mathrm{CHOH.CH_2.COOH} \end{array} = \begin{array}{l} \mathrm{H.COOH} \\ \\ \mathrm{CHO.CH_2.COOH} \end{array} ;$$



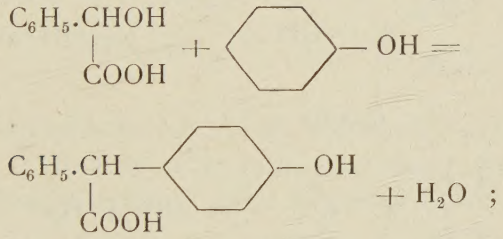
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **14,** 1842 (1881); **15,** 150, 1990 (1882).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **24,** 2974 (1891); vergl. Anschütz und Beckerhoff, ebenda **28,** 407.

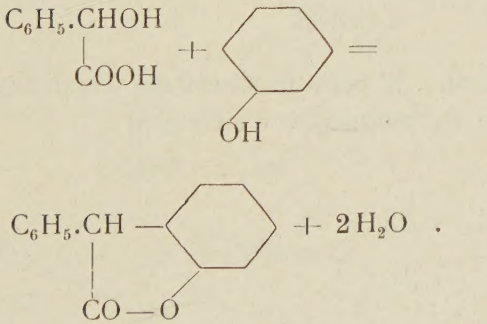
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **17,** 929, 1646 (1884).

Eine direkte Einwirkung einer Alkoholsäure auf Phenole wurde erst im Jahre 1895 von A. Bistrzycki und Flatau [1] beobachtet, als sie die Mandelsäure, $C_6H_5.CH(OH).COOH$, auf ihr Verhalten Phenolen gegenüber untersuchten. Es zeigte sich, daß die Reaktion hierbei im Sinne folgender beiden Gleichungen verläuft :

I.



II.

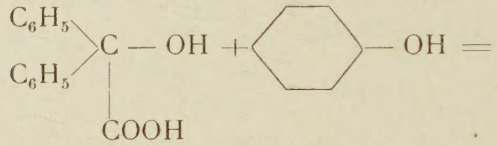


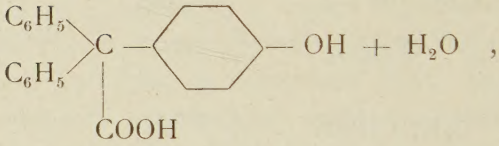
Es entsteht ein Gemisch der p-Oxydiphenylessigsäure mit dem Lacton der o-Oxydiphenylessigsäure.

Im Anschluß hieran teilten A. Bistrzycki und Nowakowski [2] im Jahre 1901 mit, daß die Benzil-

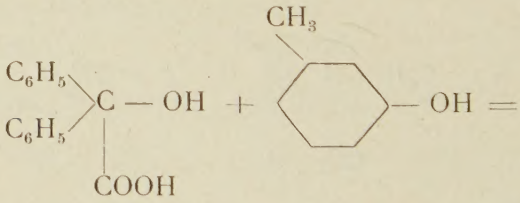
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 989 (1895); **30,** 124 (1897).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3061 (1901).

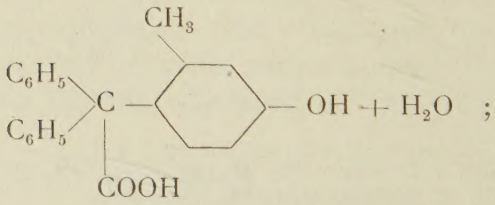
säure, ähnlich der Mandelsäure, sich mit Phenolen in Benzollösung bei Gegenwart von Zinntetrachlorid leicht kondensiert, indem in manchen Fällen p-Oxytriphenylessigsäuren, in anderen Fällen die Lactone von o-Oxytriphenylessigsäuren gebildet werden. Mit Phenol verläuft die Reaktion ausschließlich im erstern Sinne, entsprechend dem Schema:

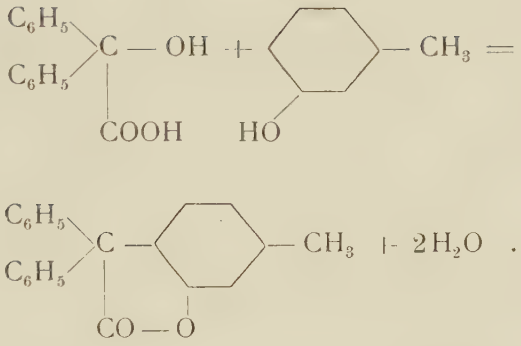




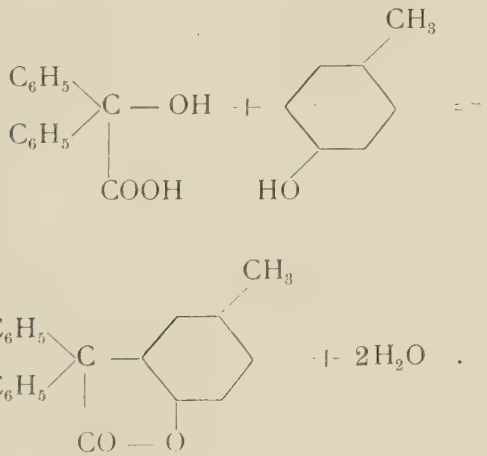
während z. B. beim m-Kresol die Kondensation nach beiden Richtungen vor sich geht:

I. 

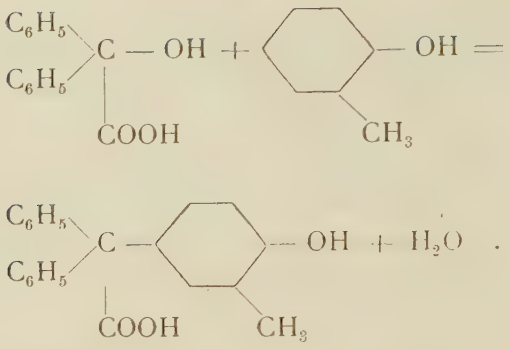


II. 

Bei der Kondensation von Benzilsäure mit p-Kresol entsteht, wie zu erwarten war, nur das p-Kresyldiphenylessigsäurelacton nach folgender Gleichung :



Wenn aber die Benzilsäure mit o-Kresol kondensiert wird, so bildet sich nur o-Kresyldiphenylessigsäure :



Die Reaktion zwischen Benzilsäure und Phenolen ist von Geipert [1] im Anschluß an die Arbeit von Bistrzycki und Nowakowski auch auf die 3 Xylenole, das Thymol, Carvacrol und die beiden Naphthole übertragen worden, während die einfachsten durch diese Kondensationen erhaltenen p-Oxytriphenylessigsäuren und deren Abkömmlinge von Bistrzycki und Herbst [2], sowie Bistrzycki und Zubriggen [3] einem eingehenden Studium unterzogen wurden.

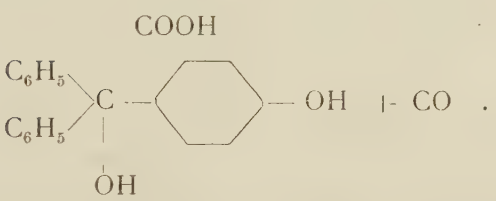
Dabei stießen Bistrzycki und Herbst auf eine äußerst merkwürdige Reaktion. Sie beobachteten nämlich, daß die p-Oxytriphenylessigsäure beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte in Lösung ging, indem quantitativ auf je ein Molekül der Säure ein Molekül Kohlenoxyd

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 664 (1904).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3073 (1901); **35,** 3133 (1902); **36,** 2333, 3565 (1903).

[3] Ebenda **36,** 3558.

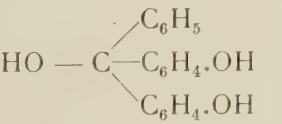
abgespaltet wurde und das bis dahin unbekannte p-Oxytriphenylcarbinol entstand:



Dasselbe krystallisierte aus heißer 50 %iger Essigsäure auf Zusatz von viel heißem Wasser in orangegefärbten Täfelchen, ließ sich aber durch oftmals wiederholtes Umkrystallisieren in Form eines schwach gelblichen Pulvers erhalten.

Zu demselben nur schwach gelblich gefärbten Produkt gelangten die genannten Forscher, als sie das Rohprodukt acetylierten, das umkrystallisierte farblose Acetylderivat mit Alkali verseiften und das wieder abgeschiedene Carbinol einmal aus siedender Essigsäure umkrystallisierten.

Dieses Oxycarbinol erweckte in verschiedener Beziehung lebhaftes Interesse. Zunächst durch den Vergleich mit dem p_2-Dioxytriphenylcarbinol oder Benzaurin von O. Doebner [1]:

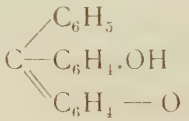


[1] O. Doebner. Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1463 (1879); Ann. d. Chem. **217**, 227 (1883).

Das Benzaurin ist nämlich ziegelrot, seine Alkalisalze violettrot.

Diese Färbungen sind nach der herrschenden Theorie über die Farbe organischer Verbindungen unerklärlich, da das Benzaurin keine Gruppe enthält, welche auf Grund der gegenwärtigen Kenntnisse als chromophor (farbengebend) betrachtet werden könnte.

Es lag daher die Annahme nahe, daß die angegebene Färbung des Benzaurins durch eine kleine Verunreinigung und zwar vermutlich durch das beigemengte aurinartige Anhydrid,



bewirkt werde; doch gelang es Bistrzycki und Herbst [1] nicht, ein farbloses Benzaurin zu erhalten. Dasselbe muß also vorläufig noch als eine unerklärte Ausnahme der Farbstofftheorie von O. N. Witt aufgefaßt werden.

Das Benzaurin unterscheidet sich von dem p-Oxytriphenylcarbinol durch den Mehrgehalt einer Hydroxylgruppe in p-Stellung.

Mit Rücksicht auf die eben diskutierte Färbung des ersteren mußte es von Interesse erscheinen, solche Dioxytriphenylcarbinole darzustellen und bezüglich ihrer Färbung zu untersuchen, in denen ein Hydroxyl die p-Stellung, das andere eine andere Stellung ein-

[1] Gefällige Mitteilung von Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki.

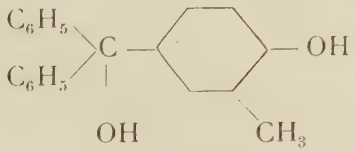
nahmen, sei es daß letztere im gleichen Benzolkern wie erstere, sei es, daß sie in einem anderen Benzolkern befindlich wäre.

Es war nun die Möglichkeit gegeben, die Oxytriphenylcarbinole mit zwei Hydroxylen in einem Benzolkern analog wie das p-Oxytriphenylcarbinol zu erhalten, also ausgehend von der Benzilsäure und den zweiwertigen Phenolen.

Bei der Kondensation dieser Komponenten waren die Dioxytriphenylessigsäuren, bezw. deren Lactone zu erwarten. Daß letztere nicht direkt durch Kohlenoxyd-Abspaltung in Dioxycarbinole zu verwandeln sein würde, war vorauszusehen; doch trat auch, wie im experimentellen Teil ausgeführt wird, die Möglichkeit in Sicht, diese Schwierigkeit zu umgehen.

Abgesehen von dem Vergleich mit dem Benzaurin bot die Darstellung von Dioxytriphenylcarbinolen noch weiteres Interesse.

Es hat sich gezeigt [1], daß das p-Oxytriphenylcarbinol und sein m-Methylhomologes:

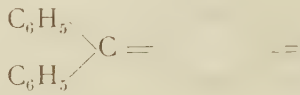


in zwei Formen existieren, die leicht ineinander überführbar sind, deren Natur noch nicht sicher erkannt

[1] Bistrzycki und Herbst. Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3566 (1903). Auwers und Schröter, ebenda S. 3248.

ist, und von denen im experimentellen Teile weiter die Rede sein soll.

Die Forschungen von Bistrzycki und Herbst, v. Baeyer und Villiger, so wie Auwers und Schröter haben ferner ergeben, daß das p-Oxytriphenylcarbinol ein inneres chinoïdes Anhydrid zu liefern im Stande ist, das Diphenylchinomethan,



einen für die Theorie der Farbstoffe ungemein wichtigen Körper.

Es war durchaus erwünscht, von den Dioxycarbinolen ausgehend, analoge Körper der beiden letztgenannten Arten herzustellen und näher zu untersuchen.

Alle diese Erwägungen veranlaßten Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, mir die Kondensation von Benzilsäure mit zweiwertigen Phenolen, bezw. Derivaten derselben zu übertragen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien.

1. Die für die vorliegende Arbeit notwendige Benzilsäure, sowie die verwendeten Phenole: Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin und Guajacol wurden von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

2. Resorcinmonoäthyläther,

$$C_6H_4(OH).OC_2H_5(1.3),$$

wurde nach der Methode von Karl Kietaibl [1] dargestellt.

3. Monobenzoylhydrochinon,

$$C_6H_4(OH).OCOC_6H_5(1.4),$$

wurde nach der Vorschrift von O. N. Witt und Johnson [2] erhalten.

4. Monobenzoylbrenzkatechin,

$$C_6H_4(OH).OCOC_6H_5(1.2),$$

wurde genau entsprechend den Angaben von O. N. Witt und Fr. Mayer [3] gewonnen.

[1] Monatshefte f. Chem. **19,** 536 (1898).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **26,** 1909 (1893).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **26,** 1076 (1893).

Kondensation von Benzilsäure mit Resorcin.

Es wurden 2,3 g (1 Mol.) Benzilsäure und 1,1 g (1 Mol.) Resorcin in etwa 10 g Benzol gelöst. Beim Erwärmen am Rückflußkühler geht das Gemisch in eine klare Lösung über.

Sodann fügt man 2,7 g (1 Mol.) Zinntetrachlorid hinzu, wobei sich die Flüssigkeit sofort dunkelrot färbt.

Das Gemisch wird nun $^1/_4$ Stunde im Kochen erhalten, abgekühlt und mit kaltem Wasser versetzt, worauf verdünnte Sodalösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzugefügt wird. Hierdurch wird alles Zinn als Zinnsäure abgeschieden, die in überschüssiger Sodalösung unlöslich ist:

$$SnCl_4 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O =$$

$$SnO_3H_2 + 4\,NaCl + 2\,CO_2 \quad .$$

Die Zinnsäure wird abfiltriert und das Filtrat, das aus einer wässerig-alkalischen Schicht und einer Benzolschicht besteht, vermittelst eines Scheidetrichters in diese beiden Anteile getrennt.

Wird die wässerige Schicht mit Salzsäure versetzt, so fällt ein nicht unbeträchtlicher weißer Niederschlag, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als unveränderte Benzilsäure vom Schmelzpunkt 150° erweist.

Nach dem Abdunsten der Benzolschicht bleibt in der Schale eine halbfeste, dunkelrote Masse (nicht

mehr als $^3/_4$ g) zurück. Alle Bemühungen, dieses Produkt zu krystallisieren, blieben ohne Erfolg.

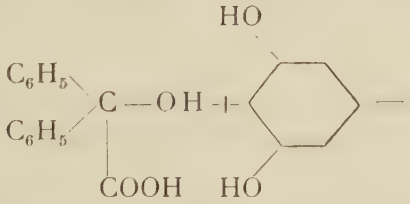
Dieser Umstand, wie auch die geringe Ausbeute waren dafür bestimmend, daß diese Kondensation vor der Hand zurückgestellt wurde; doch sollen diese Versuche später wieder aufgenommen werden, da sie ein spezielles Interesse bieten und zwar mit Rücksicht auf eine vor kurzem erschienene Arbeit von Hans v. Liebig [1].

Bei der Kondensation von Benzil,

$$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5,$$

mit Resorcin erhielt derselbe nämlich als Hauptprodukt einen farblosen, lactonartigen Körper, den er als Dioxytriphenylmethancarbonsäurelacton bezeichnet, und dessen Entstehung er vorläufig folgendermaßen aufzufassen scheint [2]:

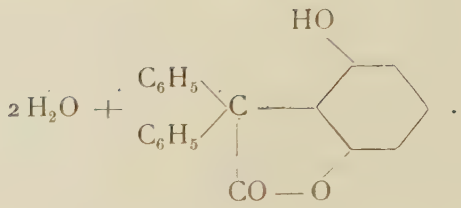
Bei längerem Erhitzen von Benzil mit Resorcin [3] auf 150° lagert sich ersteres zu Benzilsäure um, die sich nun mit letzterem kondensiert im Sinne der Gleichung:



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3046 (1903).

[2] Diese Auffassung findet sich wenigstens in der nach der eben zitierten Arbeit erschienenen Dissertation von H. Hurt, einem Schüler H. v. Liebigs, München, 1903, S. 4, 18, 19.

[3] Ohne Kondensationsmittel oder unter Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat.



Möglicherweise erfährt dieses Oxylacton, $C_{20}H_{14}O_3$, noch eine weitere Veränderung, da seine Analysen wie die seiner Derivate besser auf die Formel $C_{20}H_{15}O_3$ stimmen, die nach dem Gesetz der paaren Atomzahlen zu $C_{40}H_{30}O_6$ zu verdoppeln wäre. Doch ist das nur eine nicht zwingend erwiesene, an sich nicht wahrscheinliche Vermutung. Das eingehendere Studium der Verbindung wird wohl die volle Aufklärung ihrer Natur bringen.

Die vorliegende Arbeit wandte sich nun der Kondensation von Benzilsäure mit einem Monoalkyläther des Resorcins zu in der Erwartung, daß die Reaktion glatt verlaufen würde, wenn eine Hydroxylgruppe durch die Alkylierung unwirksam gemacht worden wäre.

Kondensation von Benzilsäure mit Resorcinmonoäthyläther.

Die Reaktion wurde ganz ebenso, wie mit dem Resorcin ausgeführt: Es wurden 4,6 g (1 Mol.) Benzilsäure und 2,8 g (1 Mol.) Resorcinmonoäthyläther unter Erwärmen in 20 g Benzol gelöst und zu dieser Lösung 5,2 g (1 Mol.) Zinntetrachlorid hinzugesetzt.

Das Gemisch wurde $^1/_4$ Stunde im Kochen erhalten, abgekühlt, mit kaltem Wasser und dann bis zur alkalischen Reaktion mit verdünnter Sodalösung versetzt.

Nach dem Abfiltrieren der Zinnsäure wurden die beiden Schichten des Filtrats wieder vermittelst eines Scheidetrichters getrennt.

Wird die wässerig-alkalische Schicht mit Salzsäure versetzt, so fällt ein weißer Niederschlag, der nach dem Auskrystallisieren aus Benzol auch in diesem Falle als unveränderte Benzilsäure erkannt wurde.

Aus der Benzolschicht krystallisiert sofort ein weißer Körper, von dem man die Mutterlauge *ohne Verzug* abgießt. Dieser Körper krystallisiert, abermals in Benzol gelöst, nach Zusatz von Ligroin in warzenförmigen Aggregaten mikroskopischer, farbloser Nadeln, welche sich bei 245-246° unter Gasentwickelung zersetzen.

Die abgegossene Benzolschicht läßt man verdunsten, wobei eine rotgelbe Masse zurückbleibt, die auch aus Benzol nach Zusatz von Ligroin in mikroskopischen, farblosen Prismen krystallisiert. Der Schmelzpunkt dieses Körpers ist 150-151° (ohne Zersetzung).

Der bei 246° schmelzende Körper ist unlöslich in Wasser, beim Erwärmen leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig, sehr wenig in Ligroin.

Die Verbindung vom Schmelzpunkte 151° ist in kaltem Benzol oder heißem Eisessig leicht löslich, in kochendem Alkohol oder Äther ziemlich leicht.

Die Analysen [1] der beiden Verbindungen führten zu folgenden Zahlen :

A. Körper vom Schmp. 246°, bei 100° getrocknet :
0,1524 g Substanz gaben
0,4482 g Kohlendioxyd und
0,0750 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3$:
C 80,19	80,00 %
H 5,45	5,45 %.

B. Körper vom Schmp. 151°, im Vakuum getrocknet :

I. 0,1562 g Substanz gaben
0,4574 g Kohlendioxyd und
0,0795 g Wasser.

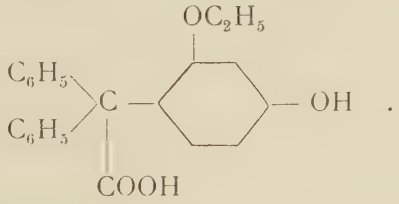
II. 0,1492 g Substanz gaben
0,4358 g Kohlendioxyd und
0,0736 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{22}H_{18}O_3$:
C	79,86	79,66	80,00 %
H	5,63	5,48	5,45 %.

Wie man sieht, besitzen beide Produkte die gleiche Zusammensetzung und zwar die eines äthoxylierten Oxytriphenylessigsäurelactons.

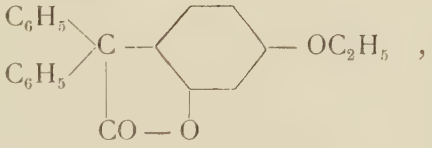
[1] Alle Verbrennungen der vorliegenden Arbeit wurden vermittelst Bleichromat und Sauerstoff ausgeführt.

Von vornherein lagen für den Verlauf der Reaktion zwischen Benzilsäure und Resorcinmonoäthyläther zwei Möglichkeiten vor. Trat der Benzilsäurerest in die p-Stellung zum Hydroxyl des Monoäthyläthers, so mußte eine äthoxylierte p-Oxytriphenylessigsäure entstehen.

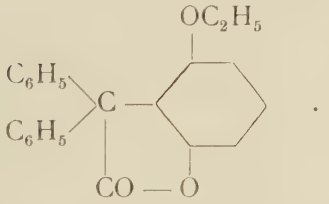


Griff dagegen der Benzilsäurerest in die o-Stellung zum Hydroxyl ein, so war die Bildung zweier Lactone möglich :

I.



II.



Die in Wirklichkeit erhaltenen beiden Verbindungen zeigen nicht allein die Zusammensetzung der zu erwartenden Lactone, sondern auch das Verhalten von solchen : sie lösen sich in verdünnter Sodalösung weder in der Kälte, noch beim kurzen Erwärmen,

gehen dagegen beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge in Lösung. Aus diesen alkalischen Lösungen fallen nach dem Abkühlen auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure weiße Niederschläge aus, die sich durch ihre Löslichkeit in kalter, verdünnter Sodalösung als Säuren erweisen — offenbar die den Lactonen entsprechenden o-Oxysäuren.

Der Körper vom Schmelzpunkt 246° soll vorläufig als α-Äthoxy-o-oxytriphenylessigsäurelacton bezeichnet werden, das Isomere vom Schmelzpunkt 151° als β-Äthoxy-o-oxytriphenylessigsäurelacton.

Welche der beiden angegebenen Konstitutionsformeln der α-, bezw. der β-Verbindung zuzuschreiben ist, läßt sich vor der Hand nicht entscheiden. Man könnte geneigt sein, die Formel I dem β-Lacton zu erteilen, weil dieses in größerer Menge als das α-Lacton erhalten wurde und die 1,3,4-Derivate sich bekanntlich viel leichter bilden, als die 1,2,3-Substitutionsprodukte [1].

Allein diese Annahme ist unsicher.

Bemerkenswert ist, daß die Aufspaltung des α-Lactons durch Kalilauge erheblich leichter vor sich geht, als die der β-Verbindung.

Die nähere Untersuchung beider Lactone und der entsprechenden o-Oxysäuren wurde unterlassen mit Rücksicht auf die sehr unbefriedigende Ausbeute, in der beide gewonnen wurden. Es wurden nämlich nur 0,2 g umkrystallisiertes α- und 0,6 g reines β-Lacton aus 4,6 g Benzilsäure erhalten — ent-

[1] Vergl. z. B. Meyer-Jacobson, Lehrbuch **II**, 404.

sprechend (zusammen!) etwa 10 % der theoretischen Menge.

Da, wie erwähnt (S. 19), ein Teil der Benzilsäure unverändert geblieben war, wurde, um die Ausbeute zu steigern, die Menge des angewandten Resorcinmonoäthyläthers vermehrt; doch gab dies kein besseres Resultat, ebensowenig die Anwendung eines größeren Quantums Zinntetrachlorid.

Auch ein längeres Kochen des Reaktionsgemisches verbesserte die Ausbeute nicht.

Bromierung des β-Äthoxy-o-oxytriphenylessigsäurelactons.

Zur näheren Charakterisierung wurde das β-Lacton [1] bromiert, indem eine Lösung von 0,5 g desselben (1 Mol.) in Eisessig mit einer gleichfalls eisessigsauren Lösung von 0,7 g Brom (4 Atome) 30 Minuten lang im siedenden Wasserbade unter Rückfluß erwärmt wurde. Aus der erkaltenden Lösung schieden sich bei 24-stündigem Stehen schön ausgebildete Prismen ab, die bei 144–145° schmolzen.

Sie wurden zur Analyse aus Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert.

Die Analyse des im Vakuum getrockneten Produktes gab folgende Resultate:

0,1505 g Substanz gaben
0,0690 g Silberbromid.

[1] Die Bromierung des α-Lactons mußte unterbleiben, weil zu wenig Substanz zur Verfügung stand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3Br$:
Br 19,51	19,56 %

Es liegt also ein Monobrom-äthoxy-o-oxy-triphenylessigsäurelacton vor. — Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Das Bromlacton ist leicht löslich in kaltem Chloroform oder Benzol, sowie heißem Eisessig oder siedendem Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, wenig dagegen in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Kondensation von Benzilsäure mit Hydrochinon.

Man verfährt bei der Kondensation von Benzilsäure mit Hydrochinon ganz genau, wie bei der mit Resorcinmonoäthyläther (S. 18), nur mit dem Unterschiede, daß man hier das Reaktionsgemisch 45 Minuten lang kocht. Zur Verwendung gelangten 18,24 g Benzilsäure, 9,10 Hydrochinon und 20,8 g Zinntetrachlorid.

Aus der wässerigen Schicht läßt sich ein Niederschlag ausfällen, der auch in diesem Falle aus Benzilsäure besteht, wieder ein Zeichen, daß die Reaktion nicht quantitativ verlaufen ist.

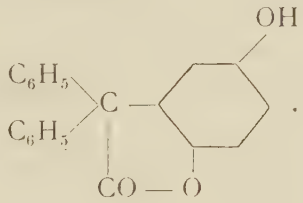
Beim Abdunsten der Benzolschicht bleibt eine rot-gelbe Masse zurück, die aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in flachen, farblosen, mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 194° krystallisiert.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen :

0,1550 g Substanz gaben
0,4516 g Kohlendioxyd und
0,0670 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$:
C	79,46	79,48 %
H	4,80	4,64 %.

Diese Zahlen entsprechen dem erwarteten 2,5-Dioxytriphenylessigsäurelacton, dem folgende Strukturformel zuzuschreiben ist :



Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform leicht löslich, sehr wenig in Ligroin und unlöslich in Wasser. Von kalter, verdünnter Sodalösung wird es nicht aufgenommen, wohl aber sogleich von verdünnter Kalilauge, was durch die Anwesenheit des Phenolhydroxyls zu erklären ist.

Die Ausbeute ist besser als bei der Kondensation mit Resorcinmonoäthyläther ; sie beträgt nämlich 4 g, d. h. etwa 16 % der theoretischen und zwar gewogen als reines, krystallisiertes Produkt.

Es wurden nun Versuche angestellt, die dem Lacton entsprechende Dioxysäure zu fassen, um dieselbe womöglich einer Kohlenoxydabspaltung zu unterwerfen und so in ein Dioxytriphenylcarbinol überzuführen. Allein das Lacton ließ sich mit alkalischen Mitteln nicht ohne weitere Veränderung auf-

spalten. Die alkalische Lösung bräunte sich vielmehr rasch und gab dann beim Ansäuern ein Produkt, dessen Reinigung nicht gelang.

Acetylierung des 2,5-Dioxytriphenylessigsäurelactons.

Um das p-Dioxytriphenylessigsäurelacton zu acetylieren, wurden 5 g desselben mit 5 g entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zu einem dünnen Brei gemischt und etwa 3–5 Minuten bis zum Sieden erhitzt.

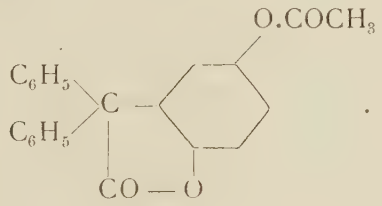
Zu der erkalteten Mischung gibt man, um das überschüssige Anhydrid zu zerstören, Wasser hinzu, schüttelt durch und läßt das Ganze einige Zeit ruhig stehen. Dabei scheidet sich ein halbfestes Produkt ab, das, mit frischem Wasser übergossen, erhärtet. Es wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus einer geringen Menge kochenden Eisessigs unter Zusatz von etwas heißem Wasser krystallisiert. Nach einiger Zeit scheidet sich das Acetylprodukt in mikroskopischen, gut ausgebildeten, kurzen, dicken, farblosen Prismen aus.

Im Vakuum getrocknet, zeigt es den Schmelzpunkt 96°.

0,1542 g Substanz gaben
0,4346 g Kohlendioxyd und
0,0664 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4$:
C 76,87	76,74 %
H 4,78	4,65 %.

Die Analyse stimmt also auf das gewünschte 5-Acetoxy-2-oxytriphenylessigsäurelacton von der Formel



Die Verbindung ist schon in der Kälte in Chloroform, Äther, Eisessig, Alkohol leicht löslich und wird selbst von siedendem Ligroin ziemlich leicht aufgenommen.

Versuche zur Kondensation von Benzilsäure (4,56 g) mit Benzoylhydrochinon (4,28 g), welche in der oben (S. 16) geschilderten Weise angestellt wurden, verliefen resultatlos [1].

Die wässerige Schicht enthielt unveränderte Benzilsäure, die eingedunstete Benzolschicht hinterließ eine gelbe Masse, die am besten aus Eisessig krystallisierte, jedoch nicht einheitlich; auch Krystallisationen aus Benzol, Benzol-Ligroin, Toluol, Alkohol, Chloroform und Äther führten zu Gemischen, deren Zerlegung in die Einzelbestandteile nicht gelang.

[1] Kochdauer dabei einmal 20 Minuten, ein zweites Mal eine Stunde.

Schließlich wurden zwei Analysen des aus Eisessig, bezw. Benzol krystallisierten Produktes ausgeführt.

I. 0,1494 g Substanz gaben
0,4162 g Kohlendioxyd und
0,0622 g Wasser.

II. 0,1524 g Substanz gaben
0,4242 g Kohlendioxyd und
0,0638 g Wasser.

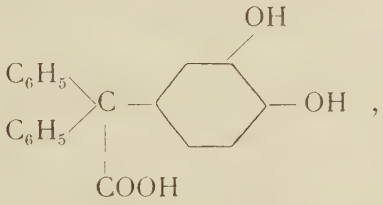
	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{27}H_{18}O_4$:
C	75,97	75,91	79,80 %
H	4,61	4,65	4,43 %.

Wie man sieht, entsprechen die erhaltenen Zahlen keineswegs den für ein Benzoxyoxytriphenylessigsäurelacton berechneten.

Versuche zur Kondensation von Benzilsäure mit Brenzkatechin.

Ebenso erfolglos blieben leider die Bemühungen, Benzilsäure mit Brenzkatechin zu kondensieren. Das Reaktionsgemisch wurde wieder in der S. 16 angegebenen Weise aufgearbeitet. Aus der wässerig-alkalischen Schicht fiel auf Zusatz von Salzsäure ein dunkelkirschroter Niederschlag in ziemlich großer Menge. Doch gelang es weder durch Krystallisationen aus den verschiedendsten Lösungsmitteln, noch auf

chemischem Wege, ihn in analysenreinen Zustand zu bringen. Es wurden vielmehr Produkte von ganz unscharfen und wechselnden Schmelzpunkten erhalten. Anscheinend war die Dioxytriphenylessigsäure,



zwar entstanden, allein ihre beiden in o-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen machten die Säure so empfindlich (oxydabel ?), daß ihre Reinigung nicht möglich war.

Diese Überlegung führte dazu, die Kondensation von Benzilsäure zunächst mit Guajacol zu versuchen, von dem ein minder empfindliches Derivat zu erwarten war, da es nur *eine* freie Hydroxylgruppe enthält. Wenn es gelang, aus der hierbei zu erwartenden Säure Kohlenoxyd abzuspalten, so sollte versucht werden, das so erhaltene Methoxy-oxy-triphenylcarbinol nachträglich zu entmethylieren.

Kondensation von Benzilsäure mit Guajacol.

Die Kondensation mit Guajacol wurde wieder in der gleichen Art, wie die vorher beschriebenen Kondensationen durchgeführt. Dabei wurden 11,40 g Benzilsäure (1 Mol.) und 6,20 g Guajacol (1 Mol.) in

etwa 100 g Benzol unter Erwärmen am Rückflußkühler gelöst und zu dieser Lösung 13 g Zinntetrachlorid (1 Mol.) zugesetzt.

Nach $^3/_4$-stündigem Kochen wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Wasser versetzt und verdünnte Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugefügt.

Nach dem Abfiltrieren der ausgefällten Zinnsäure trennte man im Scheidetrichter die wässerige Schicht von der Benzolschicht.

Läßt man die Benzolschicht abdunsten, so hinterbleibt eine nur minimale Menge eines dunkelbraunen Öls.

Die wässerige Schicht ergiebt dagegen beim Zusatz von Salzsäure einen reichlichen weißen Niederschlag, der bei längerem Stehen eine gelbliche Färbung annimmt. Wird er getrocknet und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, so scheidet er sich in feinen, seidenglänzenden, zu Warzen vereinigten, farblosen Nadeln aus, die bei 193°–194° schmelzen, indem sie sich dabei gelblich färben.

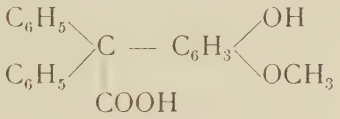
Die Verbindung ist schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, bei schwachem Erwärmen auch in Benzol, dagegen so gut wie unlöslich in Ligroin oder Wasser. Von kalter, verdünnter Sodalösung wird sie leicht aufgenommen; in Schwefelsäure löst sie sich mit bräunlich purpurroter Farbe unter Kohlenoxyd-Entwickelung.

Analyse des im Vakuumexsiccator über Paraffin getrockneten Körpers:

0,1476 g Substanz gaben
0,4092 g Kohlendioxyd und
0,0750 g Wasser.

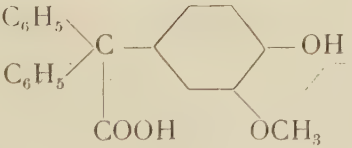
Gefunden :		Berechnet für $C_{21}H_{18}O_4$:
C	75,61	75,45 %
H	5,64	5,38 %.

Die Entstehungsweise, die Analyse und die Löslichkeit in Sodalösung rechtfertigen für die vorliegende Verbindung die Konstitutionsformel :



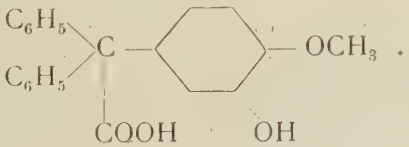
Man wird a priori geneigt sein, anzunehmen, daß der Benzilsäurerest in die p-Stellung zum Hydroxyl eingetreten ist, entsprechend der Formel I :

I.



Doch erscheint der Eingriff in die p-Stellung zum Methoxyl (II) nicht unmöglich :

II.



Die weitere Untersuchung hat indessen gezeigt, daß die Formel II auszuschließen ist (S. 53).

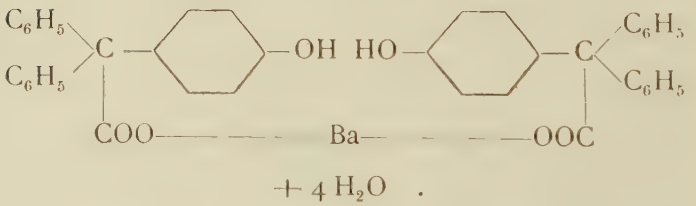
Demnach ist die Verbindung zu bezeichnen als 3-Methoxy-4-oxy-triphenylessigsäure.

Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ; aber diese rohe Säure hat einen viel tieferen Schmelzpunkt. Erst nach 2- bis 3-maligem verlustreichen Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin wird der Schmelzpunkt konstant (194°). Doch sinkt dabei die Ausbeute bis auf 5,7 g gleich 32 % der von der Theorie geforderten.

Änderungen in der Kochdauer des Reaktionsgemisches ergaben kein leichter zu reinigendes Produkt.

Die in den Mutterlaugen zurückbleibende Substanz zeigte einen sehr wechselnden Schmelzpunkt und ließ sich so schwer reinigen, daß die Aufarbeitung der Mutterlaugen sich als nicht lohnend erwies.

Baryum-Salz,



$+ 4\,H_2O$.

Löst man die obige Säure in überschüssiger, konzentrierter Sodalösung, so scheidet sich bei längerem Stehen das Natriumsalz krystallisiert aus. Wird dieses abfiltriert, abgepreßt und in Wasser ge-

löst, so fällt nach Zugabe von Baryumchloridlösung das Baryum-Salz als gelblicher, krystallinischer Niederschlag, der aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert wurde: Kleine, gelblich gefärbte Prismen, die sich langsam ausscheiden.

Das lufttrockene Salz enthält 4 Mol. Krystallwasser:

0,8264 g Substanz gaben bei 100°
0,0692 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{42}H_{34}O_8Ba + 4H_2O$:
H_2O 8,37	8,23 %.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

0,2006 g Substanz gaben
0,0536 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{42}H_{34}O_8Ba + 4H_2O$:
Ba 15,80	15,70 %.

3-Methoxy-4-oxytriphenylmethan.

Die p-Oxytriphenylessigsäure,

$$(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OH)COOH,$$

geht, wie erwähnt (S. 10), beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd in p-Oxytriphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OH)OH$, über.

Daher wurde auch die m-Methoxy-p-oxytriphenylessigsäure der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unterworfen, um festzustellen, ob auch hier diese merkwürdige Reaktion vor sich gehe.

Werden 2 g m-Methoxy-p-oxy-triphenylessigsäure allmählich mit 40 ccm konzentrierter destillierter Schwefelsäure übergossen, so löst sich erstere Säure unter starker Gasentwickelung und zwar mit bräunlich purpurroter Farbe, welche schnell in dunkelrot übergeht.

Wenn sich keine Gasentwickelung mehr konstatieren läßt, gießt man die erhaltene, klare Lösung in dünnem Strahle und unter fortwährendem Umrühren in kaltes Wasser. Dabei fällt ein flockiger, orangegelb gefärbter Niederschlag (1,5 g) aus, welcher aus heißem Benzol nach Zusatz von heißem Ligroin in kleinen, gelb gefärbten Täfelchen krystallisiert.

In der Annahme, daß die Gelbfärbung durch kleine Verunreinigungen der Substanz verursacht werde, wurde versucht, letztere so weit zu reinigen, daß sie farblos erschiene.

Das gelang schließlich nahezu durch etwa dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin unter Zusatz von Tierkohle.

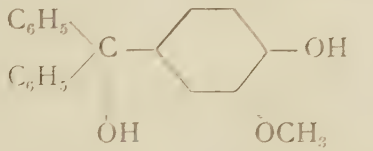
Die so erhaltenen Krystalle sind einzeln völlig farblos, während sie in größerer Anzahl schwach gelblich erscheinen.

Die Analyse des im Vakuumexsiccator über Paraffin getrockneten Produktes führte zu folgenden Zahlen:

0,1542 g Substanz gaben
0,4444 g Kohlendioxyd und
0,0836 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3$:
C	78,58	78,44 %
H	6,02	5,89 %.

Die Analyse zeigte, daß das Reaktionsprodukt durch Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Säure entstanden ist. Es ist demnach in Analogie mit dem p-Oxytriphenylcarbinol von Bistrzycki und Herbst als 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol zu betrachten, dem die folgende Konstitutionsformel zukommt:



Es ist schon in der Kälte löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig, aus welch' letzterem es nach Zusatz von wenig Wasser gleichfalls in kleinen, schwach gelblichen Täfelchen krystallisiert; in Ligroin und Wasser ist es so gut wie unlöslich. Auch in kalter, verdünnter Kalilauge löst sich der Körper und zwar zuerst mit gelblicher Farbe, die nach einiger Zeit verschwindet.

Das in der eben geschilderten Art bei den ersten etwa drei Darstellungen erhaltene 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol zeigte jedesmal den Schmelzpunkt 127°; bei den späteren Darstellungen wurde dagegen unerwarteter Weise stets ein Carbinol erhalten, das, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, bei 157° schmolz.

Die Reaktionsbedingungen waren bei allen Dar-

stellungen unverändert geblieben, oder genauer gesagt, nicht nachweisbar geändert worden.

Zur Analyse wurde dieses neue Carbinol (157°) nochmals aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und im Vakuum über Paraffin getrocknet.

Es hatte dieselbe Zusammensetzung, wie das Carbinol vom Schmelzpunkt 127°:

0,1544 g Substanz gaben
0,4450 g Kohlendioxyd und
0,0840 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3$:
C	78,60	78,44 %
H	6,04	5,89 %.

Zur Unterscheidung möge das niedrig schmelzende (127°) Isomere α-Carbinol, das höher schmelzende (157°) β-Carbinol genannt werden.

Das Entstehen von zwei isomeren Formen des Carbinols ist auch beim p-Oxytriphenylcarbinol, sowie beim o-Kresyldiphenylcarbinol [1] beobachtet worden. In beiden Fällen schmolz die durch Abspaltung von Kohlenoxyd erhaltene α-Form niedriger, war schwach gelb gefärbt und ging durch Lösen in Alkali und Ausfällen durch Kohlendioxyd in eine höher schmelzende, farblose [2] β-Form über. Wurde

[1] Bistrzycki und Herbst. Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3566 (1903).

[2] Die von Auwers und Schröter als gelb beschriebene β-Form des p-Oxytriphenylcarbinols ist nach gefälliger Privat-Mitteilung des Hrn. Prof. Bistrzycki in ganz reinem Zustande farblos.

letztere aus Eisessig umkrystallisiert, so wurde die α-Form zurückerhalten.

Es lag nun nahe, die gleichen Umwandlungsversuche auch mit dem α- und β-3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol anzustellen.

1. Löst man das α-Carbinol unter gelindem Erwärmen in $^1/_2$-normaler Kalilauge und übersättigt diese schnell farblos werdende Lösung mit Kohlendioxyd, so fällt das β-Carbinol so gut wie ungefärbt und mit dem scharfen Schmelzpunkt 157° aus.

Das β-Carbinol selbst wird durch Lösen in Alkali und Wiederausfällen mit Kohlendioxyd nicht verändert.

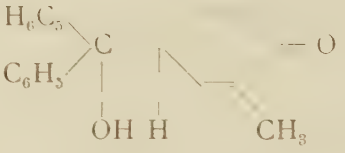
2. Wird das β-Carbinol mit Eisessig kurze Zeit gekocht und die erhaltene orange-rote Lösung mit heißem Wasser versetzt, so krystallisieren mikroskopische, dicke Täfelchen (Rhomben) die *nicht* den Schmelzpunkt 127° besitzen, sondern den von 157°, also unverändertes β-Carbinol vorstellen.

3. Die Rückverwandlung des β-Carbinols in die α-Form gelingt aber, wenn man ersteres in destillierter Schwefelsäure löst und diese tief bräunlich-rote Lösung in dünnem Strahle in kaltes Wasser gießt. Das ausgeschiedene *rohe* Carbinol zeigt den Schmelzpunkt 127°. Beim Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin oder Eisessig-Wasser oder Alkohol, Chloroform, Äther ging es aber immer in das β-Carbinol über.

4. Beim 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol zeigen sich kleine Unterschiede bezüglich der Löslichkeit in normaler Kalilauge, indem die α-Form bei Zimmer-

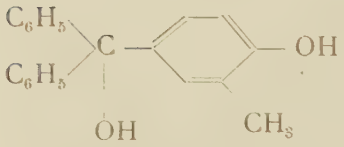
temperatur allmählich, die β-Form dagegen fast augenblicklich in Lösung geht. Analoge Unterschiede konnten bisher bei dem vorliegenden Methoxyprodukt nicht beobachtet werden. Sie sind übrigens bei α- und β-p-Oxytriphenylcarbinol auch nicht konstatiert worden.

Was die Konstitution der beiden Formen betrifft, so glauben Bistrzycki und Herbst, daß sie z. B. für das p-Oxytriphenylcarbinol durch die Formeln



α-Form (chinoïd).

und



β-Form (echtes Phenol).

ausgedrückt wird.

Die Untersuchung des oben beschriebenen α- und β-Methoxyprodukt wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

3-Methoxy-4-acetoxy-triphenylcarbinol.

Um die erhaltenen beiden isomeren 3-Methoxy-4-oxy-triphenylcarbinole näher zu charakterisieren,

wurde jedes derselben nach der bewährten Methode von Liebermann und Hörmann [1] acetyliert.

2 g des α-Carbinols und 2 g frisch entwässertes Natriumacetat wurden mit etwa 10 ccm Essigsäureanhydrid wenige Minuten lang auf dem Drahtnetze gekocht. Nach dem Erkalten wurde die breiige Masse zur Zersetzung des überschüssigen Anhydrids mit kaltem Wasser kräftig durchgeschüttelt und damit über Nacht stehen gelassen. Dabei schied sich die entstandene Acetylverbindung in festem Zustande aus; sie wurde auf Porzellan getrocknet und aus wenig Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser umkrystallisiert, wobei sie in farblosen, flachen Prismen vom Schmelzpunkte 135° erhalten wurde. Dieselben sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich, in Ligroin jedoch selbst beim Erhitzen nur sehr wenig.

Die fein gepulverte und über Natronkalk bis zum konstanten Gewicht getrocknete Acetylverbindung wurde der Analyse unterworfen.

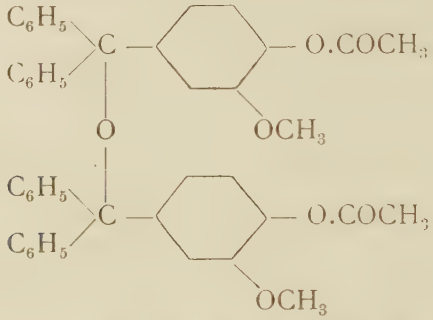
0,1633 g Substanz gaben
0,4544 g Kohlendioxyd und
0,0854 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:
C	75,89	75,86 %
H	5,81	5,76 %.

Die Analyse zeigt, daß in dem verwendeten Oxycarbinol nur *ein* Hydroxyl acetyliert worden ist. Ein

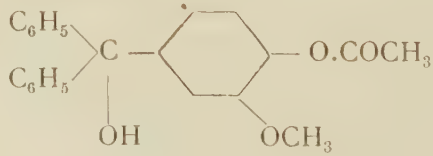
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1619 (1878).

Diacetylderivat, $C_{24}H_{22}O_5$, würde 72,00 % C und 5,50 % H enthalten. Es wäre noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß bei der Reaktion das Phenolhydroxyl acetyliert, das Carbinolhydroxyl dagegen zur Bildung eines Äthers durch direkte Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen verwendet worden wäre, indem eine Verbindung von folgender Formel entstanden wäre :



Allein die Analyse schließt das Vorliegen solch' eines diacetylierten Anhydrids, $C_{44}H_{38}O_7$, aus, da sich für dasselbe 77,88 % C und 5,60 % H berechnen würden.

Die Frage, welches der beiden Hydroxyle des 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinols acetyliert worden ist, ist leicht zu beantworten. Da das Acetylprodukt in verdünnten, wässerigen Alkalilaugen unlöslich ist, ist anzunehmen, daß das Phenolhydroxyl die Acetylierung erfahren hat :



Daß das Carbinolhydroxyl unverändert bleibt, ist zwar an sich merkwürdig; doch war es zu erwarten, da dieselbe Indifferenz auch das Triphenylcarbinol [1], Oxytriphenylcarbinol [2], und o-Kresyldiphenylcarbinol [3] zeigen.

Denselben Schmelzpunkt 135°, die gleiche Krystallform und die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse besaß das genau nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Acetylprodukt des β-Carbinols, so daß beide Acetylverbindungen als identisch zu betrachten sind. Dieser Befund ist nicht befremdend, da ja das α-Carbinol, wie oben erwähnt, schon beim Umkrystallisieren aus Eisessig in das β-Isomere übergeht.

Versuch zur Entmethylierung des 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinols.

Nun wurden die schon S. 29 angedeuteten Entmethylierungsversuche vorgenommen, um event. zu einem Dioxytriphenylcarbinol zu gelangen, das mit Benzaurin verglichen werden sollte.

Zunächst wurden 3 g 3-Methoxy-4-oxytriphenyl-

[1] Hemilian. Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1207 (1874). Vergl. auch Herzig und Wengraf, Monatsh. f. Chem. **22**, 612 (1901), und Gomberg, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 1835 (1902).

[2] Bistrzycki und Herbst. Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3076 (1901).

[3] Bistrzycki und Zubriggen. Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3559 (1903).

carbinol mit 8 ccm rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im geschlossenen Rohre 2 Stunden lang auf 140° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres zeigte sich ein starker Druck. Es enthielt außer einer gelben Flüssigkeit (Salzsäure), eine feste, dunkelrote, fast schwarze, glasige Masse. Diese wurde herausgenommen, im Mörser mit kaltem Wasser zerrieben und auf Ton getrocknet.

Alle Versuche, diesen Körper, der nach dem Zerreiben mit Wasser eine hellkirschrote Farbe zeigte, zur Krystallisation zu bringen, waren erfolglos. Aus Benzol, Eisessig, Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff beim Zusatz von Ligroin, bezw. Wasser oder beim Verdunsten dieser Lösungsmittel fällt er flockig, mehr oder minder violett-rötlich gefärbt, aus. Am wenigsten gefärbt, fast weiß, erhält man die Verbindung aus heißem Benzol auf Zusatz von kaltem Ligroin. Aber auch der so gefällte flockige Niederschlag färbt sich bei längerem Stehen dunkler.

Dieser Mangel an Krystallisationsvermögen zeigt sich übrigens auch beim Benzaurin.

Da die vorliegende Verbindung nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde sie so verbrannt, wie sie durch Fällung der benzolischen Lösung mit Ligroin erhalten worden war. Zur Analyse wurde sie über Paraffin im Vakuum getrocknet.

Die Substanzen der drei Analysen stammten von verschiedenen Darstellungen.

I. 0,1192 g Substanz gaben
0,3538 g Kohlendioxyd und
0,0572 g Wasser.

II. 0,1662 g Substanz gaben
0,4768 g Kohlendioxyd und
0,0802 g Wasser.

III. 0,1602 g Substanz gaben
0,4626 g Kohlendioxyd und
0,0764 g Wasser.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{19}H_{16}O_3$:
C	80,95	78,22	78,77	78,08 %
H	5,33	5,35	5,30	5,48 %.

Da die erhaltenen Resultate den Körper nicht als rein charakterisierten, wurde versucht, das Produkt zu acetylieren, um vielleicht auf diesem Wege zu einer krystallisierbaren Verbindung zu gelangen. Leider blieben auch diese Versuche erfolglos.

Schließlich wurde noch eine andere Methode der Entmethylierung erprobt, nämlich die kürzlich von v. Baeyer und Villiger [1] angegebene :

4 g 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure bis zu beginnender Trübung versetzt und 12–15 Stunden lang am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß gekocht. Beim Erkalten der Mischung schied sich eine halbfeste, ölige Masse aus, deren auf verschiedene Weise versuchte Weiterverarbeitung zu einem reinen Produkt nicht führte.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2791 (1902).

Daß die Entmethylierung des 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinols nicht leicht verlaufen würde, war erwartet worden. Gelang es, ein monoacyliertes Brenzkatechin mit Benzilsäure zu kondensieren, so erschien die entsprechende Ent*acylierung* weniger schwierig.

Daher wurde die Kondensation von Monobenzoxylbrenzkatechin mit Benzilsäure wiederholt versucht und zwar in analoger Weise, wie die Kondensation mit Brenzkatechin selbst; allein auch hier war der Erfolg nicht der gewünschte; es entstand wohl eine Säure, die in ihrem Äußeren der aus dem Brenzkatechin erhaltenen sehr ähnelte. Allein ihre Reinigung erwies sich als undurchführbar. Es hatte den Anschein, als wenn die Reaktion unter wenigstens teilweiser Abspaltung der Benzoylgruppe vor sich gegangen wäre.

Da somit die Kondensationen mit Brenzkatechin und seinen Derivaten in *der* Hinsicht nicht weiter untersucht werden konnten, die ursprünglich beabsichtigt war, nämlich in Vergleichung mit dem Benzaurin, so wurde nunmehr der Arbeit eine andere Richtung gegeben, indem versucht wurde, das erhaltene 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol in das entsprechende Chinoid überzuführen und dieses substituierte Diphenylchinomethan näher zu charakterisieren.

Für diesen Zweck boten sich zwei Wege dar: Erstens, die direkte Wasserabspaltung aus dem 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol, zweitens, die vorhergehende Überführung des letzteren in ein Dimeth-

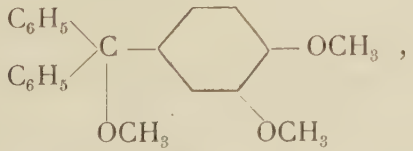
oxycarbinolchlorid [1] und darauf folgende Abspaltung von Methylchlorid.

Zunächst wurde der zweite Weg beschritten, auf dem Bistrzycki und Herbst zuerst die Synthese des Diphenylchinomethan gelungen war.

Methylierung des 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinols.

Je 2 g 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol (1 Mol.) wurden mit 2,32 g Methyljodid (2 1/2 Mol.) und 0,95 g Ätzkali (2 1/4 Mol. [2]) bei Gegenwart von Methylalkohol in Einschmelzröhren 2–3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die von dem ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrierte alkoholische Lösung wurde eingedampft und die hinterbleibende, halb feste Masse auf Ton gestrichen. Sie wurde dort fester, erstarrte jedoch nicht vollständig, auch nicht, als sie zur Entfernung von etwa noch unverändertem Ausgangsprodukt mit verdünnter Kalilauge zerrieben und in der Kälte digeriert wurde; das so gereinigte Produkt war nicht zum Krystallisieren zu bringen.

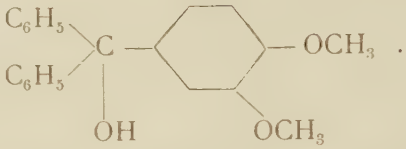
Da es in wässerigen Alkalilaugen unlöslich war, enthielt es ohne Zweifel den gesuchten Trimethyläther von der Formel



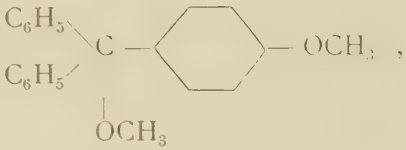
[1] Hinsichtlich der Bezeichnung Carbinolchlorid vergl. v. Baeyer und Villiger. Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 598 (1904).

[2] Hierbei ist der Wassergehalt des festen Kaliumhydroxyds zu 15 % angenommen.

vielleicht gemischt mit dem Dimethyläther von der Formel



Daß dieser Äther (bezw. das Äthergemisch) nicht zum Krystallisieren zu bringen war, ist nicht auffallend, da ähnliches von analogen Äther wiederholt berichtet wird; z. B. erwähnen auch Bistrzycki und Herbst [1], daß der p-Methoxytriphenylcarbinolmethyläther,



nur schwer krystallisiere.

Für den vorliegenden Zweck schien eine Krystallisation des Produktes nicht unbedingt notwendig; es ließ sich vielmehr im oben beschriebenen Rohzustande ohne Schwierigkeiten in das gewünschte Chlorid überführen.

3,4-Dimethoxytriphenylchlormethan.

Das eben erwähnte, bei der Methylierung erhaltene Produkt wurde in einer möglichst geringen

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3135 (1902), und **36,** 2334 (1903).

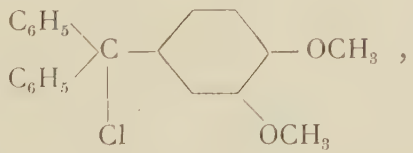
Menge trockenen Äthers gelöst und diese Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, wobei sie sich dunkelrot färbte. Nach einiger Zeit schied sich ein hellroter Niederschlag aus, welcher abfiltriert, im Vakuum über Natronkalk getrocknet und wiederum in trockenem Äther, in dem er ziemlich schwer löslich war, gelöst wurde. Bei teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels wurden nur schwach rötlich-gelb gefärbte, vielfach zu Aggregaten vereinigte, millimeterlange Prismen erhalten, die bei 144–145° schmolzen.

Analyse :

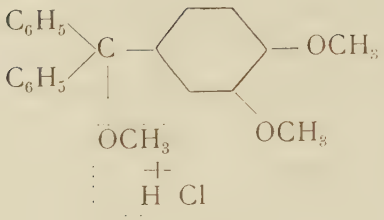
0,1622 g Substanz gaben
0,0672 g Silberchlorid (nach Carius).

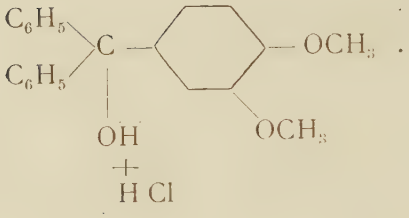
Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2Cl$:
Cl 10,28	10,48 %.

Die berechneten Zahlen entsprechen also dem 3,4-Dimethoxytriphenylchlormethan,



das aus dem Tri-, bezw. Dimethyläther des Dioxytriphenylcarbinols im Sinne der folgenden Schemata entstanden gedacht werden kann :





Abspaltung von Methylchlorid aus dem 3,4-Dimethoxytriphenylchlormethan.

Ganz wie das p-Methoxytriphenylchlormethan spaltet auch das eben beschriebene Dimethoxyprodukt beim Erhitzen Methylchlorid ab.

Zur Feststellung dieses Verhaltens wurde die Substanz in ein Reagensglas gebracht, welches mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen war. Nachdem durch einen langsamen Kohlendioxydstrom die Luft aus dem Apparat verdrängt war, wurde das Rohr erhitzt, indem das entweichende Gas in einem Stickstoffapparat über analytischer Kalilauge aufgefangen wurde.

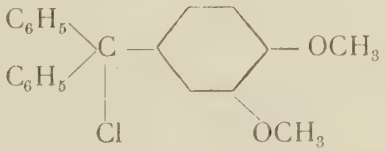
So lieferten 0,6764 g Substanz bei
180° (Badtemperatur) im Laufe von
2–3 Stunden
35,8 ccm Methylchlorid bei
17,2° und 698 mm Druck.

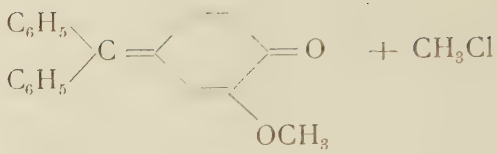
Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2Cl - CH_3Cl$:
10,22 %	14,91 % CH_3Cl.

Da das Methylchlorid in Wasser ziemlich leicht löslich ist (4 Vol. in einem Vol. Wasser), ist anzunehmen, daß es auch in Kalilauge merklich löslich ist, so daß eine genaue Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Zahlen nicht zu erwarten ist.

Der Erhitzungsrückstand krystallisierte aus Benzol-Ligroin in flachen Prismen, die bei 175° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit dem 7,7-Diphenyl-2-methoxychinomethan, das inzwischen auf dem ersten der S. 44 genannten Wege dargestellt worden war.

Da letztere Darstellung (durch Wasserabspaltung) sich in diesem Falle als viel einfacher erwiesen hatte, wurde die Methylchlorid-Abspaltung nicht weiter ausgearbeitet. Die geschilderten Beobachtungen genügen aber, um als sicher anzunehmen, dass letztere im Sinne der Gleichung :





verlaufen ist.

7,7-Diphenyl-2-methoxychinomethan.

Wie Bistrzycki und Herbst nachgewiesen haben [1] bildet sich aus dem Oxytriphenylcarbinol beim Erwärmen überaus leicht ein Anhydrid, indem sich *zwei* Moleküle desselben unter Austritt von einem Molekül Wasser vereinigen :

$$2\,C_{19}H_{16}O_2 = C_{38}H_{30}O_3 + H_2O \quad .$$

Dieses intermediäre Anhydrid geht, wie später gefunden wurde [2], bei erhöhter Temperatur in das Diphenylchinomethan über :

$$C_{38}H_{30}O_3 = H_2O + 2\,C_{19}H_{14}O \quad .$$

Beim o-Kresyldiphenylcarbinol von Bistrzycki und Zubriggen [3] wurde die Bildung eines intermediären Anhydrids nicht beobachtet, sondern dieses Carbinol lieferte schon bei 55-60° *direkt* ein Chinoid [4].

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3075 (1901).

[2] v. Baeyer und Villiger, ebenda **36,** 2792 (1903); sowie Auwers und Schröter, ebenda S. 3253, vergl. auch Bistrzycki und Herbst, ebenda S. 3569.

[3] Ebenda S. 3563.

[4] Als Chinoid bezeichnet Bistrzycki jeden Chinonabkömmling, in dem ein Chinonsauerstoffatom oder beide substituiert sind. Solche Chinonderivate einfach auch Chinone zu nennen, wie es bisher meist geschah, kann zu Irrtümern Veranlassung geben.

Auch das vorliegende 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol ergab anscheinend direkt ein chinoides Anhydrid; wenigstens konnte bei einem Vorversuche ein intermediäres Produkt nicht isoliert werden. Angewandt wurde die β-Form des Carbinols.

Die fein gepulverte Substanz (etwa 2 g) wird in einem Reagensglase, das in ein Schwefelsäurebad taucht, langsam bis über ihren Schmelzpunkt erhitzt und 5-6 Stunden auf einer Temperatur von 170-180° gehalten. Nach 4-5 Stunden nimmt die Schmelze eine tief blaue Fluoreszenz an.

Während des Erhitzens wird trockene Luft durch das Reagensglas geleitet, um das Entweichen des Wasserdampfes zu befördern und das Eindringen von Schwefelsäuredämpfen zu verhüten.

Die beim Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze wurde zerkleinert und aus Benzol unter Zusatz von ein wenig Ligroin umkrystallisiert. So wurden gelbe, zu Aggregaten vereinigte, zugespitzte, flache Prismen erhalten, die bei 179° schmolzen. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei erneutem Zusatz von Ligroin noch weitere Mengen des Produktes aus; doch ist die Krystallisation ziemlich verlustreich.

Analyse der im Vakuum über Paraffin getrockneten Verbindung:

0,1600 g Substanz gaben
0,4886 g Kohlendioxyd und
0,0824 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$:
C 83,28	83,33 %
H 5,72	5,55 %.

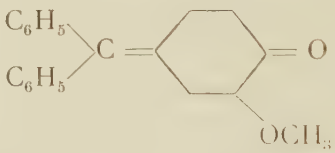
Diese Zahlen beweisen, daß die Wasserabspaltung im Sinne folgender Gleichung :

$$C_{20}H_{18}O_3 = C_{20}H_{16}O_2 + H_2O$$

verlaufen ist, daß also ein Körper von der Zusammensetzung eines *mono*molekularen, chinoiden Anhydrids des 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinols vorliegt.

Ein aus 2 Molekülen des Carbinols entstandenes Anhydrid, $C_{10}H_{34}O_5$, müßte 80,80 % C und 5,72 % H enthalten.

Entstehung, Zusammensetzung und Verhalten lassen keinen Zweifel, daß die obige Verbindung wirklich ein Chinoid von der Formel :



vorstellt. Entsprechend der von Bistrzycki und Herbst angegebenen Bezifferung des Chinomethanschemas [1] :

ist das vorliegende Chinoid als 7,7-Diphenyl-2-methoxy-chinomethan zu bezeichnen. Seine Entstehung beweist, daß die Hydroxylgruppe im obigen Methoxy-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2336 (1903).

oxytriphenylcarbinol, sich in der Parastellung zum Methankohlenstoffatom befindet.

Es ist in Benzol und Alkohol schon in der Kälte löslich, anscheinend noch leichter in Eisessig. Von siedendem Ligroin wird es in nur geringem Maße aufgenommen ; in Wasser ist es so gut wie unlöslich.

Ganz ähnlich wie das Diphenylchinomethan vermag sein in Rede stehendes Methoxyderivat die Elemente des Wassers leicht zu addieren. Das geschieht z. B. schon, wenn man die alkoholische Lösung des letzteren unter Zusatz von etwas mehr als der äquimolekularen Menge normaler Kalilauge kurze Zeit kocht.

Verdünnt man die erhaltene Lösung mit Wasser und setzt Essigsäure hinzu, so fällt ein gelblicher Niederschlag, der sich nach dem Umkrystallisieren aus 50 %iger Essigsäure durch seinen Schmelzpunkt und seine Löslichkeit in verdünnter kalter Kalilauge als die β-Form des Ausgangscarbinols erweist.

3-Methoxy-4-oxy-triphenylmethan.

Das 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol wurde jetzt auf sein Verhalten bei der Reduktion untersucht, wobei nach der Vorschrift verfahren wurde, welche Herzig und Wengraf[1] für die Reduktion des Triphenylcarbinols selbst angegeben haben, und welche sich auch bei den Versuchen von Bistrzycki und Herbst bei der Untersuchung des p-Oxytriphenylcarbinols[2] bewährt hatte.

[1] Monatsh. f. Chem. **22,** 604, 613 (1901).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3137 (1902).

2 g 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinol wurden in 30-40 ccm Eisessig gelöst. Die so erhaltene tief rote Lösung wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und allmählich 5 g geraspeltes Zink zugesetzt. Bald wurde die dunkelrote Färbung heller, dann gelblich und nach ungefähr 1 ½-stündigem, ziemlich starkem Kochen farblos. Die Flüssigkeit wurde jetzt vom ungelösten Zink abfiltriert und mit Wasser versetzt. Die nach einiger Zeit entstandene krystallinische Fällung wurde abfiltriert und aus 80 %-iger Essigsäure umkrystallisiert. So wurden farblose, mikroskopische Täfelchen, die bei 107° schmolzen, erhalten.

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwa 1 ½ g, entsprechend 85 % der theoretischen. Der Körper ist schon in der Kälte in Äthylalkohol, Eisessig, Äther, Benzol, Chloroform leicht löslich, auch in verdünnter wässeriger Kalilauge, besonders beim Erwärmen.

Die im Vakuum über Natronkalk getrocknete Verbindung führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen:

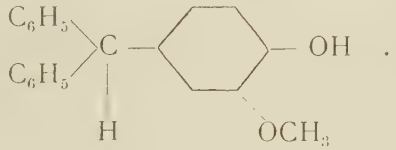
0,1612 g Substanz gaben
0,4896 g Kohlendioxyd und
0,0924 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$:
C	82,83	82,75 %
H	6,37	6,20 %.

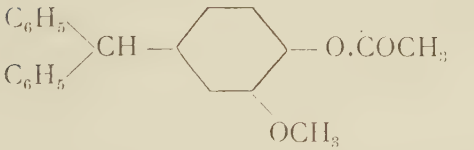
Die Analysenzahlen stimmen auf das erwartete 3-Methoxy-4-oxytriphenylmethan. Auch in diesem

Falle ist also das alkoholische Hydroxyl des 3-Methoxy-4-oxytriphenylcarbinols ungemein leicht durch Wasserstoff ersetzt worden.

Die Konstitutionsformel der entstandenen Verbindung ist



3-Methoxy-4-acetoxytriphenylmethan.



Die Acetylierung wurde in auf der Seite 26 angegebenen Weise ausgeführt.

Das Produkt wurde auf Ton getrocknet und aus Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert; es krystallisierte in gut ausgebildeten flachen Prismen, die bei 119° schmolzen. Auch aus Benzol-Ligroin läßt sich die Verbindung krystallisieren.

Die Analyse der bei 70° getrockneten Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

0,1582 g Substanz gaben
0,4604 g Kohlendioxyd und
0,0854 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$:
C	79,37	79,51 %
H	6,00	6,02 %

Die Verbindung ist in der Kälte leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, sehr wenig in Ligroin.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Stanisław Tarczyński, wurde am 16. August 1877 zu Sieradz (Königreich Polen) geboren, als Sohn des Gutsbesitzers Edmund Tarczyński und seiner Ehefrau Helena, geb. Bieńkowska.

Meine Schulbildung erhielt ich während der Jahre 1888—1894 auf dem V. philologischen Gymnasium zu Warschau, dann (1895—1898) in der dortigen Handelsschule wo ich das Diplomexamen bestand.

Im Oktober 1898 bezog ich die chemisch-technische Abteilung der k. u. k. polytechnischen Hochschule zu Lemberg, darauf, im April 1899, die Universität Zürich und studierte an beiden Hochschulen im ganzen 8 Semester lang Chemie und die ihr verwandten Wissenschaften.

Im Mai 1902 wurde ich an der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert, wo ich die vorstehende Dissertationsarbeit ausführte und am 18. Juni 1904 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.